

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-288721

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 10-252776

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1998

(72)Inventor : FUKAYA JUICHI
MATSUO RYUICHI
IKEDA HISAO

(30)Priority

Priority number : 10 25865 Priority date : 06.02.1998 Priority country : JP

(54) BINDER FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND THEIR MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a secondary battery which is provided with a large electric capacity and improved in cycle degradation characteristic over a long period by dissolving a polyamide elastomer at a high temperature so as to have a concentration of the solubility at room temperature or more, and cooling it at a rate of a specified temperature/time or less with stirring.

SOLUTION: A polyamide elastomer is added to a N-methyl-2-pyrolidone solvent, and dissolved by stirring for 1-3 hrs within the temperature range of 140° C-180° C so as to have a concentration of the solubility at room temperature or more. It is then cooled to 50° C or lower or a rate of 2-10° C/hr to provide a binder consisting of the polyamide elastomer gel particle. The polyamide elastomer is obtained by reacting a dicarboxylic acid and a diol with a polyamide having a reduction viscosity of 0.5-7 dL/g. Examples of the dicarboxylic acid include oxalic acid, malic acid and the like, and examples of the diol include ethylene glycol, 1,2-propanediol and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-288721

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁶

H 01 M 4/62
4/04
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/62
4/04
10/40

Z
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-252776

(22) 出願日 平成10年(1998)9月7日

(31) 優先権主張番号 特願平10-25865

(32) 優先日 平10(1998)2月6日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 深谷 重一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化
学工業株式会社内

(72) 発明者 松尾 龍一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化
学工業株式会社内

(72) 発明者 池田 尚夫

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化
学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用接着剤及び非水電解質二次電池及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 通常溶液として用いることが困難なポリアミド系エラストマーをゲル粒子として使用することにより、電気容量が大きく、しかも長期間にわたってサイクル劣化特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 水電解液を含浸したセパレータを介して正電極と負電極とが配置された非水電解質二次電池において、正電極及び負電極が接着剤を含有する電極用塗工溶液及び導電性基体から形成され、該接着剤がポリアミド系エラストマーゲル粒子からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアミド系エラストマーを室温における溶解度以上の濃度となるように高温で溶解させ、次いで攪拌しながら50°C/時以下の速度で冷却降温させることを特徴とする非水電解質二次電池用接着剤の製造方法。

【請求項2】ポリアミド系エラストマーをN-メチル-2-ピロリドン溶剤に加え、140°C~180°Cの温度範囲内で1時間~3時間攪拌して室温における溶解度以上の濃度となるように溶解させ、次いで攪拌しながら2~10°C/時の速度で冷却降温させることを特徴とする非水電解質二次電池用接着剤の製造方法。

【請求項3】請求項1に記載された製造方法により得られたポリアミド系エラストマーゲル粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用接着剤。

【請求項4】非水電解液を含浸したセパレータを介して正電極と負電極とが配置された非水電解質二次電池において、ポリアミド系エラストマーゲル粒子からなる接着剤を含有する正電極用塗工溶液及び負電極用塗工溶液を導電性基体に塗工することにより正電極及び負電極を形成する工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項5】非水電解液を含浸したセパレータを介して正電極と負電極とが配置された非水電解質二次電池において、正電極及び負電極が接着剤を含有する電極用塗工溶液及び導電性基体から形成され、該接着剤が、ポリアミド系エラストマーを室温における溶解度以上の濃度となるように高温で溶解させ、次いで、攪拌しながら50°C/時以下の降温速度で冷却することにより得られる、粒径0.05~100μmのポリアミド系エラストマーゲル粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミド系エラストマーゲル粒子を使用する非水電解質二次電池用接着剤及びそれを用いた非水電解質二次電池並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯型ビデオカメラや携帯型パソコン等の携帯型電子機器の普及に伴い、移動用電源としての電池の需要が急増している。また、このような電池に対して、小型化、軽量化、高エネルギー密度化の要求が非常に高まりつつある。

【0003】移動用電源としてアルカリマンガン電池のような一次電池は、一回の放電のみの使用で廃棄するので、コスト的に不利である。また、繰り返し充放電が可能な二次電池としては、従来、鉛電池、ニッケル、カドミウム電池等の水溶系電池が主流であるが、これらの水溶系電池は、充放電特性は優れているが、重量やエネル

ギー密度の点で、携帯型電子機器の移動用電源として十分満足できる特性を有しているとはいえたかった。

【0004】そこで、二次電池として、リチウム又はリチウム合金を負電極に用いた非水電解質二次電池の研究開発が盛んに行われている。この二次電池は、高いエネルギー密度を有し、自己放電も少なく、しかも軽量であるという優れた特徴を有している。

【0005】しかしながら、このようなリチウム又はリチウム合金を負電極に用いた非水電解質二次電池は、充電時に負電極においてリチウムがデンダライト状に結晶成長し、充放電サイクルの進行に伴って、このデンダライト状の結晶が正電極に到達して、内部短絡に至るという欠点を有するため、実用化への大きな障害となっていた。

【0006】そこで、このような問題を解決するためには、化学的、物理的方法により、負極活物質であるリチウムを、負極活物質担持体である炭素材料に担持させたものを負電極とし、正極活物質であるリチウムの複合酸化物を正電極とした非水電解質二次電池が注目されている。

【0007】このような非水電解質二次電池においては、負電極の炭素材料に担持されているリチウム、正電極のリチウム複合酸化物の結晶構造中に含有されているリチウム、及び、電解液中に溶解しているリチウムの各々が、充電時には負電極の炭素材料の炭素層間へドープされ、放電時には炭素層間から脱ドープされる。このため、充放電サイクルが進行しても、充電時には負電極におけるデンダライト状の結晶の析出は見られず、内部短絡を起こしにくく、比較的良好な充放電特性を示す。さらに、エネルギー密度も高く、軽量であるという利点を有している。

【0008】携帯型ビデオカメラや携帯型パソコン等の携帯型電子機器は、比較的消費電流が大きいものが多く、そのため、このような携帯型電子機器の移動用電源は、重負荷に耐える必要がある。従って、その電池構造としては、正電極と負電極とを帯状とし、帯状のセパレーターを介して、その長さ方向に巻回することによって構成される渦巻式の巻回電極体構造とすることが好ましい。

【0009】このような電極体構造とすることによって、電極面積を大きくし、限られた空間内にできるだけ多くの活物質を充填することができるので、重負荷の使用に耐えることができる。このような構造をとるために、正電極と負電極とは可撓性があり、かつ薄膜状であることが好ましい。

【0010】可撓性があり薄膜状である電極を有する非水電解質二次電池としては、例えば、特開平4-249860号公報に、接着剤であるポリフッ化ビニリデンにより炭素材料を金属箔上に設けたものを負電極とし、リチウムの複合酸化物をポリフッ化ビニリデンにより金属

箔上に設けたものを正電極とした非水電解質二次電池が開示されている。また、WO96/12764には、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする微粒子を結着剤とした非水電解質二次電池が開示されている。

【0011】しかしながら、これらの非水電解質二次電池は、活物質と金属箔との接着性、特に炭素材料と銅箔との接着性に劣り、渦巻式の巻回電極体構造としたときに活物質が金属箔から剥離するため歩留りが低下するという問題点があった。さらに、上記非水電解質二次電池は、数百回以上の充放電を繰り返した場合、炭素材料又は複合酸化物が金属箔から剥離したり、電極表面にクラックが発生したりすることにより容量が低下するので、長期の繰り返し使用は困難であった。また、結着剤としてフッ素を含む樹脂を使用しているため、廃棄物の処理が困難であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解決するために、発明者らはポリアミド系エラストマーを結着剤として用いた非水電解質二次電池が優れていることを見いだした。しかしながら、ポリアミド系エラストマーは、m-クレゾールやo-クロロフェノール等の臭気にある溶剤にしか溶けず、その他の溶剤に対してはアミド含量が高くなるほど溶解度が低くなるという欠点があった。のために、ポリアミド系エラストマーは溶液となり難く、例えば、非水電解質二次電池の結着剤として使用することは困難であった。

【0013】本発明の目的は、上記問題点に鑑み、通常溶液として用いることが困難なポリアミド系エラストマーをゲル粒子として使用することにより、電気容量が大きく、しかも長期間にわたってサイクル劣化特性に優れた（充放電を繰り返しても電気容量の低下が少ない）非水電解質二次電池及びその製造方法を提供することにある。

【0014】また、本発明の他の目的は、N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として使用した非水電解質二次電池用結着剤の製造方法において、N-メチル-2-ピロリドン溶液からゲル粒子を析出させる時の降温速度を最適化することにより、得られた溶液の保存中に溶液表面に皮膜の発生が起らず、溶液に目視観察できる程度の微粒子状のゲルが発生せず、溶液の粘度変化が少ない非水電解質二次電池用結着剤及びその製造方法を提供することにある。

【0015】

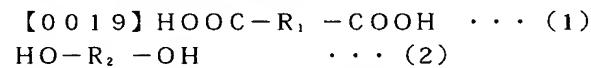
【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、ポリアミド系エラストマーを室温における溶解度以上の濃度となるように高温で溶解させ、次いで攪拌しながら50°C/時以下の速度で冷却降温させることを特徴とする非水電解質二次電池用結着剤の製造方法である。

【0016】上記ポリアミド系エラストマーとは、ポリアミド含量が5~90重量%である熱可塑性エラストマ

ーをいい、物理的架橋を担うハードセグメントとしてのポリアミド、並びに、エラストマー特性を担うソフトセグメントとしてのポリエーテル及び脂肪族ポリエステルからなるブロック共重合体が好適に用いられる。

【0017】ポリアミド系エラストマーの市販品としては、例えば、三菱化学社製（商品名「NOVAMID PAE」）、宇部興産社製（商品名「PAE」）、ダイセルヒュルス社製（商品名「ダイアミドPAE」）、東レ社製（商品名「ペバックス」）、大日本インキ社製（商品名「グリラックスA」）等を挙げができる。

【0018】上記ポリアミド系エラストマーとしては、下記一般式（1）で表されるジカルボン酸から選ばれる少なくとも一種及び下記一般式（2）で表されるジオールから選ばれる少なくとも一種と、還元粘度（1g/dL 9.8%硫酸溶液、20°Cで測定）が0.5~7dL/gであるポリアミドとを反応させて得られるポリエステルアミドを用いることが好ましい。



【0020】式中、R₁は、炭素数2~8のアルキレン基を示し、R₂は、炭素数2~6のアルキレン基を示す。

【0021】上記一般式（1）で表されるジカルボン酸としては、特に限定されず、例えば、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0022】上記一般式（1）で表されるジカルボン酸に、得られるポリアミド系エラストマーの物性を損なわない範囲で、その他の各種ジカルボン酸を適宜併用することができる。

【0023】上記一般式（2）で表されるジオールとしては、特に限定されず、例えば、エチレンギリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられる。これらの中でも、得られるポリアミド系エラストマーの柔軟性を向上させるためには、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の分枝を有するジオールの使用が好ましい。

【0024】また、上記一般式（2）で表されるジオールに加えて、得られるポリアミド系エラストマーの物性を損なわない範囲で、ジオール成分として、グリコール及びポリアルキレンオキシド等を適宜併用することができる。

【0025】上記グリコールとしては、特に限定されず、例えば、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デ

カンジオール、シクロペンタノール、ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,3-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等が挙げられる。

【0026】上記ポリアルキレンオキシドとしては、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリブロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等が挙げられる。

【0027】また、上記のジカルボン酸やジオールの他に、得られるポリアミド系エラストマーの物性を損なわない範囲で、3官能以上のカルボン酸や3官能以上のポリオールを適宜併用することができる。

【0028】上記3官能以上のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸等が好ましく、3官能以上のポリオールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が好ましい。上記3官能以上のカルボン酸や3官能以上のポリオールの使用量は、上記ジカルボン酸とジオールとの合計量に対して、0.01~2重量%が好ましい。

【0029】上記ポリアミドとしては、ポリマー主鎖にアミド結合を有するものであって、ポリエステルの構成成分であるジカルボン酸及びジオールに溶解し、かつ、加熱溶融できるものが好ましい。

【0030】上記ポリアミドの還元粘度は、0.5~7dL/g(1g/dL 98%硫酸溶液、20°Cで測定)が好ましい。0.5dL/g未満であると、得られるポリエステルアミドの高温での機械的強度が不足し、7dL/gを超えると、溶解性が低下して合成が困難となる。

【0031】上記ポリアミドのトルエン/イソオクタン=1:1(重量比)の混合溶液に対する膨潤度は、重量変化率で5.0%以下であることが好ましい。5.0%を越えると、得られるポリエステルアミドの耐電解性が劣ったものとなり、このポリエステルアミドを接着剤として用いた電池は充放電サイクルが低くなる。上記ポリアミドの分子量は、1,000~60,000が好ましく、より好ましくは2,000~50,000である。

【0032】上記ポリアミドとしては、特に限定されず、例えば、4-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロン等の脂肪族ナイロン；イソフタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸と、メタキシリレンジアミン、2,2-ビス(パラアミノシクロヘキシル)プロパン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の芳香族、脂環族又は側鎖置換脂肪族ジアミンとを、重縮合したポリアミドなどが挙げられる。

【0033】上記ポリエステルアミド中における上記ポ

リアミド含量は、5~90重量%であることが好ましく、より好ましくは10~85重量%である。ポリアミド含量が、5重量%未満であると、得られるポリエステルアミドの機械的強度が不足し、90重量%を超えると、ハードセグメント含量が増大するので硬くなり、良好なゴム弾性を有するポリエステルアミドを得ることができなくなる。

【0034】上記ポリエステルアミドは、任意の方法で合成することができ、例えば、ポリアミドの存在下でジカルボン酸とジオールとを重合することによって得られる。この重合反応は、通常、エステル化反応及び重縮合反応からなる二段階の反応で行われる。

【0035】第一段階のエステル化反応は、上記ポリアミドをポリエステル成分に溶解させて、透明均質な溶液の状態で行う。不均一な状態では、反応が効率よく進行しない。溶解温度は、150~230°Cが好ましい。150°C未満では、溶解が困難であり、230°Cを超えると、分解反応を起こす可能性がある。

【0036】第二段階の重縮合反応は、減圧下、好ましくは10mmHg以下で、温度180~260°Cにて行うことが好ましい。温度が、180°C未満であると、反応速度が小さく、重合粘度が高くなるため効率的な重合が困難となり、260°Cを超えると分解反応や着色が起こることがある。

【0037】上記重縮合反応においては、上記ジカルボン酸1モルに対して、上記ジオール1.2~3モルを仕込むのが好ましい。上記ジカルボン酸1モルに対して、上記ジオールが1.2モル未満であると、エステル化反応が効率よく進行せず、3モルを超えると、過剰のジオール成分を用いるためコスト面で不利であり、過剰なジオール成分によってポリアミドの切断反応が起こり易くなるので、ブロック性の低下が起こり、耐熱性が低下する。

【0038】上記重縮合反応には、ポリエステルの製造時に通常用いられるている触媒を使用してもよい。上記触媒としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タングステン、錫、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、マンガン、ジルコニウム等の金属；これらの有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物等が挙げられる。これらは、単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0039】上記触媒の中でも、特に酢酸カルシウム、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テトラブロポキシチタネート、チタン(オキシ)アセチルア

セテート、二酸化ゲルマニウム、タンクステン酸、三酸化アンチモン等が好適に用いられる。

【0040】上記ポリアミド系エラストマーの極限粘度(オルトクロロフェノール中、30°C)は、0.8～2.0 dL/gが好ましい。

【0041】0.8 dL/g未満であると、電解質に対する耐久性が劣ったものとなり、電池性能が低下し、2.0 dL/gを越えると、塗工性が劣ったものとなり、表面が平滑で良好な電池の作成が困難となる。より好ましくは、1.0～1.8 dL/gである。上記ポリアミド系エラストマーのゲル粒子を調製する際に用いられる溶剤は、ポリアミド系エラストマーに対する溶解度が室温では低く、高温で高いものが好ましい。溶解度の指標としては、23°Cでは7%以下が好ましく、より好ましくは5%以下であり、100°Cでは10%以上が好ましく、より好ましくは12%以上である。

【0042】従って、用いるポリアミド系エラストマーによって適当な溶剤は異なる。上記ポリエステルアミドを用いる場合に適当な溶解度の溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン等の環状アミド類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類；アニソール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ブタノール、シクロヘキサン等のアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。

【0043】上記ポリアミド系エラストマーのゲル粒子を調製する際に、上記溶剤にポリアミド系エラストマーの高温における溶解度が低い溶剤を添加してもよい。このような高温での溶解度が低い溶剤としては、例えば、四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のケトン・エスチル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、二種類以上が併用されてもよい。

【0044】次に、ポリアミド系エラストマーゲル粒子の製造方法について説明する。ポリアミド系エラストマーを室温における溶解度が低く、高温で高くなる溶剤に、高温で溶解させる。溶解温度は均一溶解に必要な溶解度が得られる温度以上であれば特に制限はない。溶剤の沸点以上で溶解する場合は、オートクレーブ等の耐圧容器を使用することが好ましい。溶解温度は、50°Cであることが好ましく、より好ましく60～240°Cであり、さらに好ましくは80～200°Cである。

【0045】次いで、高温で得られたポリアミド系エラストマー溶液を攪拌しながら降温する。この際、攪拌し

なければポリアミド系エラストマーは全体が固まったゲル状となり易く、粒状のものは得られない。また、攪拌速度によってゲル粒子の粒径を調整することができ、攪拌速度が速いほど粒径の小さなゲル粒子となる。

【0046】また、ポリアミド系エラストマー溶液の温度を下げる速度、即ち降温速度が50°C/時を超えると均一な降温が不可能になり、粗大化したポリアミド系エラストマーのゲル粒子が生成するため、降温速度は50°C/時以下が好ましい。通常、室温下で冷却すると降温速度が50°C/時を超てしまうため、加温等を行うことによって冷却速度を制御することが好ましい。上記ゲル粒子を、例えば、直径10cmの円筒型容器内で、容器内壁とのクリアランス(内壁と攪拌羽根との最も近い部分の距離)2mmの攪拌羽根を使用して調製する場合、攪拌速度は50rpm以上が好ましく、より好ましくは80rpm以上である。

【0047】請求項2に記載の発明は、ポリアミド系エラストマーをN-メチル-2-ピロリドン溶剤に加え、140°C～180°Cの温度範囲内で1時間～3時間攪拌して室温における溶解度以上の濃度となるように溶解させ、次いで攪拌しながら2～10°C/時の速度で冷却降温させることを特徴とする非水電解質二次電池用接着剤の製造方法である。上記N-メチル-2-ピロリドンは、高温時のポリアミド系エラストマーの溶解度が高く、室温での溶解度が低いので、ゲル粒子を析出させるに適度な溶解度を有している。

【0048】ポリアミド系エラストマーをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、次いで溶液を冷却降温せらる間、溶液を攪拌しておかねばならない。ポリアミド系エラストマーを溶解させる際や溶解溶液を降温冷却せらる際に攪拌を行わないと、溶液に温度分布を生じやすく、溶液を抜き出す時に溶液表面に皮がはつたような状態となる場合や、溶剤に溶けない塊状のゲルを発生せらることがある。すなわち、ゲル粒子が活物質を十分に分散させることができないので、活物質と混合されたポリアミド系エラストマーからなる接着剤を金属箔に塗工した際に剥離する。なお、攪拌の回転数は60～150rpmが好ましい。

【0049】ポリアミド系エラストマーをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させる温度は、140°C～180°Cの温度範囲内でなければならない。上記温度が140°C未満であると、N-メチル-2-ピロリドンに溶解しない膨潤したゲル粒子が発生する。また、180°Cを越えると、ポリアミド系エラストマーの劣化が起りやすく、活物質との接着性や塗工性が悪くなる。

【0050】また、冷却降温せらる速度は、2～10°C/時の速度でなばならない。冷却速度が2°C/時に満たないと、ゲル粒子の分散体を保存中に大量に存在する微小なゲル粒子が合着してゼリー状になり、ついには溶液全体がゲル化してしまうので、塗工性や保存安定性が悪

くなる。加えて、冷却速度が非常に遅いため、単位時間当たり一定の速度で冷却させること自体が難しく、複雑な制御と高価な設備が必要であり実用的でない。冷却速度が10°C/時を越えるとゲル粒子の粒径が大きくなりすぎ、金属箔に均一な厚みで塗工することが難しく、活物質を均一に分散できないので塗膜表面が光沢のない荒れた状態になってしまふ。なお、4~7°C/時の速度で冷却降温させることがより好ましい。

【0051】なお、十分な量のゲル粒子が析出した溶液を得るには、溶液温度が50°C未満になるまで冷却した溶液を抜き出すことが好ましい。

【0052】請求項3に記載の発明は、請求項1による製造方法で得られたポリアミド系エラストマーゲル粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用接着剤である。ポリアミド系エラストマーに、その他の熱可塑性樹脂、ゴム成分等を混合して混合接着剤として使用してもよい。上記熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルフォン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素樹脂が挙げられる。特に、上記ポリアミド系エラストマーと、フッ化ビニリデンとの混合物は、接着性、柔軟性と耐電解質性をバランスさせるのに有利である。その混合割合としては、ポリアミド系エラストマーとポリフッ化ビニリデンの重量比で5:95~40:60が好ましく、さらに好ましくは8:92~30:70である。

【0053】上記ゴム成分としては、特に限定されず、例えば、天然ゴム、ステレン-ブタジエン共重合体(SBR)、水添SBR、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPM、EPDM)、ポリクロロブレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ステレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)、ステレン-イソブレン-スチレン共重合体(SIS)、水添SBS(SEBS)、水添SIS(SEPS)等のステレン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0054】請求項4に記載の発明は、非水電解液を含浸したセパレータを介して正電極と負電極とが配置された非水電解質二次電池において、ポリアミド系エラストマーゲル粒子からなる接着剤を含有する正電極用塗工溶液及び負電極用塗工溶液を導電性基材に塗工することにより正電極及び負電極を形成する工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法である。上記正電極用塗工溶液又は負電極用塗工溶液は、例えば接着剤

として用いられるポリアミド系エラストマーゲル粒子を、正極活物質又は負極活物質と共に遊星攪拌機を用いて混合することにより調整することができる。得られた正電極用塗工溶液又は負電極用塗工溶液を、導電性基材上に塗工して電極用塗膜を形成することにより、正又は負電極を得ることができる。上記正又は負電極用塗工溶液の塗布方法としては、例えば、押し出しコーナー、リバースローラー、ドクターブレード等による従来より公知の方法が採用されるが、電極用塗膜を積層して形成する際には、これらの塗布方法を適宜組合わせて、例えば、同時重層塗布方式(ウェット・オン・ウェット)、逐次重層塗布方式(ウェット・オン・ドライ)等の積層方式を採用すればよい。

【0055】また、電極用塗膜を形成した後、ロールプレス機を用いて強力な加圧プレスを行う等の方法が採用されてもよい。

【0056】上記積層により電極用塗膜を形成する場合、最下層の塗膜は、電気化学反応を直接目的としないため、イオンの通路となる空隙を設ける必要がなく、高充填化することができ、それによって、導電性基材表面との接着強度をより一層向上させることができる。

【0057】上記最下層の塗膜を高充填化する方法としては、例えば、最下層の電極用塗工溶液の溶剤含有量を少なくして塗布、乾燥により塗膜を形成するか、逐次重層塗布方式の場合は、最下層の塗膜を形成した後、ロールプレス機を用いて強力な加圧プレスを行う等の方法が採用されてもよい。

【0058】請求項5に記載の発明は、非水電解液を含浸したセパレータを介して正電極と負電極とが配置された非水電解質二次電池において、正電極及び負電極が接着剤を含有する電極用塗工溶液及び導電性基材から形成され、該接着剤が、ポリアミド系エラストマーを室温における溶解度以上の濃度となるように高温で溶解させ、次いで、攪拌しながら50°C/時以下の降温速度で冷却することにより得られる、粒径0.05~100μmのポリアミド系エラストマーゲル粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池である。上記ゲル粒子の粒径は、0.05~100μmが好ましく、より好ましくは0.08~50μm、さらに好ましくは1~20μmである。粒径が、0.05μm未満の粒子は実質上作成が困難であり、100μmを超えると接着剤として用いた場合は活物質との均一な混合が困難となり、接着剤、コーティング剤やフィルム原料として使用した場合は塗りムラの原因となる。上記導電性基材としては、金属箔が用いられる。金属箔の材料としては、特に制限されず、例えば、金、銀、銅、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、チタン等が挙げられる。これらの中で、正電極用としては、ステンレス、アルミニウム、チタン等が好ましく、負電極用としては銅が好ましい。

【0059】上記導電性基材として用いられる金属箔の

厚さは、数 μm ～数百 μm が好ましい。

【0060】上記負電極用塗工溶液は、結晶性又は低結晶性の炭素材料、及びゲル粒子からなる結着剤との混合物より形成される。上記結晶性又は低結晶性の炭素材料は、負電極用活物質として用いられる。

【0061】上記結晶性の炭素材料としては、X線回折における(002)面の面間隔が、3.7 Å以上であるものが好ましい。面間隔が、3.7 Å未満であると、リチウムのドープ量が少なくなり、炭素の単位重量当たりの電流容量が小さくなる。

【0062】上記結晶性の炭素材料としては、例えば、ピッチコーカス、ニードルコーカス等のコーカス；カーボンファイバー、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。上記結晶性の炭素材料は、例えば、700～3,000°Cの温度で有機材料を焼成して炭素化することにより得られる。

【0063】上記有機材料としては、例えば、フルフリルアルコール又はフルフラールのホモポリマーによるフラン樹脂；フルフリルアルコール及びフルフラールのコポリマーによるフラン樹脂の他、セルロース、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル等のアクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等のハロゲン化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリバラフェニレン等の有機高分子化合物などが挙げられる。これらの中で、フルフリルアルコール又はフルフラールのホモポリマーによるフラン樹脂、フルフリルアルコール及びフルフラールのコポリマーによるフラン樹脂が好適に用いられる。

【0064】また、上記有機材料としては、水素原子と炭素原子との比(水素原子/炭素原子)が0.6～0.8である石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入するための酸素架橋を施すことによって、酸素含有量10～20重量%の前駆体を用いることができる。この前駆体を焼成することによって得られる結晶性炭素材料も、負極用活物質として好適に用いられる。

【0065】さらに、上記有機材料として、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ピリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の3員環以上の单環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合環式炭化水素化合物及びこれらの誘導体；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の3員環以上の複素单環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、又は、3員環以上の複素单環化合物が1個以上の3員環以上の单環炭化水素化合物と縮合してなる縮合複素環式化合物及びこれらの誘導体などが用いられてもよい。

【0066】上記低結晶性の炭素材料としては、易黒鉛化炭素材、難黒鉛化炭素材が挙げられる。上記易黒鉛化炭素材、難黒鉛化炭素材が挙げられる。上記易黒鉛化

炭素材は、例えば、石油又は石炭から得られるタールピッヂを原料とし、該原料を500～1,000°Cで熱処理することにより得られる。また、上記難黒鉛化炭素材は、例えば、フェノール樹脂等の有機化合物を焼成し炭化することによって得られるものであって、炭素網面がランダムに積層した乱層構造を有するものが好ましい。これは熱処理温度を高くしても黒鉛化が進むことはなく、その層間距離は天然黒鉛よりかなり広いものである。

10 【0067】上記結晶性又は低結晶性の炭素材料と、上記ポリアミド系エラストマーゲル粒子を含有する結着剤とを、有機溶剤に分散させてスラリー状にしたもの金属箔上に塗布、乾燥して電極用塗膜を形成することにより、二次電池用負電極を得る。ここで用いられる有機溶剤としては、特に限定されず、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0068】上記負電極における結着剤の配合量は、炭素材料100重量部に対して、1～20重量部が好ましい。配合量が、1重量部未満では、上記炭素材料を金属箔に塗布することが困難であり、20重量部を超えると二次電池としての容量が低下する。

【0069】上記正電極用塗工溶液は、通常、一般式LiMO₂（式中、Mは、Co、Ni、Mn及びVから選ばれる少なくとも1種を示す）で表される複合酸化物と、上記結着剤との混合物より形成される。上記一般式LiMO₂で表される複合酸化物は、正電極用活物質として用いられる。

【0070】上記複合酸化物としては、例えば、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・バナジウム複合酸化物等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよく、固溶体として用いられてもよい。これらの複合酸化物の中で、特に、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物が好適に用いられる。これらの複合酸化物には、黒鉛、カーボンブラック、グラファイト等の電子導電助剤が混合されてもよい。

【0071】上記複合酸化物とゲル粒子からなる結着剤とを、有機溶剤等に分散させてスラリー状にしたもの金属箔上に塗布、乾燥して電極用塗膜を形成することにより、二次電池用正電極を得る。

【0072】上記正電極における結着剤の配合量は、複合酸化物100重量部に対して、1～20重量部が好ましい。配合量が、1重量部未満では、上記複合酸化物を金属箔に塗布することが困難になり、20重量部を超えると二次電池としての容量が低下する。

【0073】上記負電極及び正電極の形状は、特に制限

がなく、例えば、シート形、角形、円筒形等、いずれの形状であってもよい。本発明の非水電解質二次電池では、上記負及び正電極が、電解液を含浸したセパレーターを介して対向するように配置される。

【0074】上記セパレーターとしては、電解液の含浸性及び保液性に優れた材料が好ましい。このような材料としては、特に制限がなく、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布；厚さ10～50μm、開口率30～70%の微多孔性ポリプロピレンフィルム、微多孔性ポリエチレンフィルム等のフィルム、及び、前記材料の多層フィルムなどが用いられる。

【0075】上記電解液には、有機溶媒に電解質を溶解したものが用いられる。有機溶媒としては、特に制限はないが、例えば、カーボネート類、スルホラン類、塩素化炭化水素類、エーテル類、エステル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類等が用いられる。具体的には、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0076】上記電解質としては、特に制限がなく、例えば、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiBPh₄（式中、Phはフェニル基を示す）、LiCl、LiBr、MeSO₃、Li（式中、Meはメチル基を示す）、CF₃SO₃等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0077】非水電解質二次電池は、導電性基体上に形成される最下層の塗膜が柔軟性を有し、かつ、接着性に優れているので、充放電による活物質の膨張と収縮が最下層の塗膜によって緩和される。従って、活物質を含有する塗膜の剥離し難く、高容量かつ長期の繰り返し使用においても高い容量維持率を有する。

【0078】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を挙げる。

(1) ポリアミド系エラストマー(A)の合成

アジピン酸146重量部、ブチレングリコール108重量部、ネオペンチルグリコール125重量部〔ブチレングリコール/ネオペンチルグリコール=50/50（モル比）、仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.4（モル比）〕、東洋紡績社製6-ナイロン（T850、98%硫酸中、20℃での還元粘度3.5dL/g）120重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.25重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.4重量部、並びに、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスフ

アイト0.4重量部を加え、反応系を窒素雰囲気下、200℃に昇温した。10分後には6-ナイロンが溶解し、透明な溶液となった。この温度で更に1時間保ってエステル化反応を行った。エステル化反応の進行は、留出する水分量を計量することにより確認した。エステル化反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は10分間で1mmHg以下の減圧度に達した。この状態で1時間重縮合反応を行った結果、透明のポリエステルアミド327重量部を得た。

【0079】(2) ポリアミド系エラストマー(B)の合成

6-ナイロン（T850、東洋紡績社製）120重量部の代わりに、6-ナイロンA1050（98%硫酸中、20℃での還元粘度6.2dL/g、ユニチカ社製）400重量部を用いたこと以外は、ポリエステルアミド（A）と同様にしてポリエステルアミド607重量部を得た。

【0080】上記ポリアミド系エラストマー（A）及び（B）について、極限粘度[η]、ポリアミド含量、融点及び結晶融解熱量を、下記の方法で測定し、その結果を表1に示した。

(イ) ポリアミド系エラストマーの極限粘度[η]ウベローデ粘度管を用いて、オークロロフェノール中、30℃で測定した。

(ロ) ポリアミド含量（重量%）

生成ポリアミド系エラストマーの重量に対する仕込み時のポリアミドの重量から算出した。

(ハ) 融点及び結晶融解熱量

示差走査熱量計（DSC）を用い、はじめに室温から240℃に昇温し、次に-100℃まで20℃/分の降温速度で降温した後、昇温速度10℃/分で測定を行った。

【0081】

【表1】

	ポリアミド系エラストマー	
	A	B
極限粘度(dL/g)	1.21	1.15
ポリアミド含量(重量%)	36.7	65.9
融点(℃)	204	203
結晶融解熱量(J/g)	31.2	43.1

【0082】(3) ゲル粒子分散体(a)の調製

ポリアミド系エラストマー（A）5重量部及びN-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」という）95重量部を還流塔と攪拌装置の付いたフラスコに仕込み、窒素気流下、180℃で1時間かけてポリアミド系エラストマー（A）のNMP溶液を調製した。冷却速度を制御するために加温をして20℃/時の降温速度を保ちながら攪拌を行い、室温まで冷却してゲル粒子分散体（a）

を得た。90°Cから50°Cにかけて溶液が濁り、ゲル粒子(a₁)の析出が認められた。

【0083】上記ゲル粒子(a₁)の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ、2.5μmであった。また、このゲル粒子分散体(a)を200μmのドクターブレードでガラス板上に塗工し、空気巡回式オーブン中で150°Cで5分間乾燥したところ、厚さ10μmの均一なフィルムが得られた。

【0084】(4) ゲル粒子分散体(b)の調製

ポリアミド系エラストマー(B)5重量部及びNMP9.5重量部を還流塔と攪拌装置の付いたフラスコに仕込み、窒素気流下、180°Cで1.5時間かけてポリアミド系エラストマー(B)のNMP溶液を調製した。冷却速度を制御するために加温をして20°C/時の降温速度を保ちながら攪拌を行い、室温まで冷却した。100°Cから60°Cにかけて溶液が濁り、ゲル粒子(b₁)の析出が認められた。次いで、遠心分離によりゲル粒子(b₁)とゾル成分とを分離し、得られたゲル粒子(b₁)をNMPで洗浄して、ゲル粒子(b₁)を回収した。回収されたゲル粒子(b₁)の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ2μmであった。また、ゾル成分はポリアミド系エラストマーであることを、固体分のNMR、IRスペクトルから確認した。

【0085】上記ゲル粒子(b₁)50重量部をキシレン50重量部に加え、遊星式攪拌機で攪拌して、均一なゲル粒子分散体(b)を得た。ゲル粒子分散体(b)中のゲル粒子(b₂)の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ1.5μmであった。また、このゲル粒子分散体(b)を200μmのドクターブレードでガラス板上に塗工し、空気巡回式オーブン中で100°Cで5分間乾燥したところ、厚さ5μmの均一なフィルムが得られた。

【0086】(実施例1) 天然黒鉛(日本黒鉛社製「LB-CG」、負極活物質)の粉末9.5重量部、及び、ゲル粒子分散体(a)(電極塗膜用接着剤)100重量部を混合、分散させて、スラリー状の負電極用塗工溶液を得た。この負電極用塗工溶液を、10cm×30cm×1.5μm厚の銅箔に塗布した後、オーブンで乾燥して溶剤を蒸発させ負電極を作製した。

【0087】別途、炭素リチウム0.5モルと炭素バカルト1モルとを混合し、900°Cの空気中で5時間焼成することによって、LiCoO₂を得た。得られたLiCoO₂9.0重量部及び導電剤としてグラファイト5重量部を、ゲル粒子分散体(a)(電極塗膜用接着剤)100重量部に分散させ、スラリー状の正電極用塗工溶液を得た。この正電極用塗工溶液を、10cm×30cm×1.5μm厚の銅箔に塗布した後、オーブンで乾燥して溶剤を蒸発させ正電極を作製した。

【0088】微多孔性プロピレンフィルム製セパレーターに非水電解液[プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの等量混合物1モルに対して、リチウム

塩(LiPF₆)1モルの割合で溶解したもの]を含浸させた後、このセパレーターを介して、上記負電極及び正電極を配置し試験用電池を作製した。

【0089】(実施例2) 正及び負電極用接着剤としてゲル粒子分散体(a)に代えて、ゲル粒子分散体(b)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製した。

【0090】(実施例3) 正及び負電極用接着剤としてゲル粒子分散体(a)に代えて、ゲル粒子分散体(b)を使用し、負電極及び正電極における使用量を200重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製した。

【0091】(比較例1) 正及び負電極用接着剤としてゲル粒子分散体(a)に代えて、ポリフッ化ビニリデン(吳羽化学社製「KF-1300」)を単独で使用したこと以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製した。

【0092】(比較例2) ポリアミド系エラストマー(A)のNMP溶液を調製した後、攪拌をせず放冷して室温まで冷却したこと以外は、実施例1と同様にしてゲル粒子分散体を得た。このときの降温速度は7.5°C/時であった。得られたゲル粒子分散体は攪拌容器中全体で固まっていた。このゲル粒子分散体を遊星式攪拌機で攪拌して流動化させ、ゲル粒子分散体(a₂)を得た。ゲル粒子分散体(a₂)の粒径を位相差顕微鏡により測定したところ130μmであった。

【0093】上記ゲル粒子分散体(a₂)を150μmのドクターブレードでガラス板上に塗工し、空気巡回式オーブン中で150°Cで5分間乾燥したところ、厚さが不均一で塗りむらのあるフィルムが得られた。このゲル粒子分散体(a₂)を正及び負電極用接着剤として使用したこと以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製した。

【0094】(比較例3) アミドエラストマー(B)5重量部をo-クロロフェノール9.5重量部に均一に溶解して溶液を得た。この溶液を100μmのドクターブレードでガラス板上に塗工し、空気巡回式オーブン中で100°Cで5分間乾燥したところ、厚さ5μmの均一なフィルムが得られたが、臭気が非常にきつく、作業性は極めて悪いものであった。試験用電池の作製において、塗工工程で臭気が強く作業性が悪いため電池を作製できなかった。

【0095】上記で得られたゲル粒子の粒径を表2に示した。

【0096】

【表2】

		粒径 (μm)
ゲル粒子	a ₁	2.5
	a ₂	130
	b ₁	2
	b ₂	1.5

【0097】上記で得られた試験用電池について、以下の項目に関する性能評価を行い、結果を表3に示した。

【0098】(1) 放電容量 (Ah/kg)

試験用電池を定電圧4.2Vで5時間充電した後、1mA/cm²の定電流で終止電圧2.75Vで放電することを1サイクルとする充放電サイクルを繰り返して行い、10サイクル目の放電容量を測定した。

【0099】(2) 容量維持率 (%)

試験用電池を定電圧4.2Vで5時間充電した後、1mA/cm²の定電流で終止電圧2.75Vで放電すること

10

*とを1サイクルとする充放電サイクルを繰り返して行い、100サイクル目の放電容量と200サイクル目の放電容量とを測定し、200サイクル目と100サイクル目の比(200サイクル/100サイクル)を百分率で表した。

【0100】(3) 塗膜の接着性

電極を作製した金属箔を半径0.5mmの半円状の溝が掘られたステンレス製の平板(I)上に置き、その上から端部が半径0.3mmの半円状に丸められたステンレス製の平板(II)を、その端部が平板(I)の溝にはまり込むように押し当てて曲げ変形させた。次いで、金属箔を取り出し、曲げ変形させられた部分の最下層の塗膜の接着状態を走査型顕微鏡により観察して、剥離せずに接着しているものを○、少しでも剥離が認められるものを×、と判定した。

【0101】

【表3】

実施例		放電容量 (Ah/kg)	容積維持率 (%)	塗膜の接着性			
				金属箔		塗膜	
				正極	負極	正極	負極
実施例	1	139.9	95.4	○	○	○	○
実施例	2	137.4	93.8	○	○	○	○
実施例	3	138.1	94.7	○	○	○	○
比較例	1	117.9	90.1	×	×	○	○
比較例	2	113.8	87.8	○	○	×	×
比較例	3	臭気が強く、作業性が悪いので電池が作製できず					

【0102】(実施例4)

(ポリアミド系エラストマー(A)の合成) アジピン酸146重量部、ブチレングリコール108重量部、ネオペンチルグリコール125重量部〔ブチレングリコール/ネオペンチルグリコール=50/50(モル比)〕、仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.4(モル比)〕、東洋紡績社製6-ナイロン(T850、9.8%硫酸中、20°Cでの還元粘度3.5dL/g)120重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.25重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4重量部、並びに、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.4重量部を加え、重合釜を窒素雰囲気下、200°Cに昇温した。10分後には6-ナイロンが溶解し、透明な溶液となった。この温度で更に1時間保ってエステル化反応を行った。エステル化反応の進行は、留出する水分量を計量することにより確認した。エステル化反応進行後、20分間で240°Cまで昇温し、減圧操作を行った。重合釜は10分間で1mmHg以下の減圧度に達した。この状態で1時間重縮合反応を行った結果、透明の

40

ポリエステルアミド327重量部を得た。

【0103】(ゲル粒子分散体の調製) 重合釜内に窒素を注入し常圧に戻した後、必要最低限の攪拌を行いながら重合釜内の温度が155°Cになるまで降温させ、ポリエステルアミド濃度が6%になるようにNMP溶剤を加えた。ここで、NMP溶剤を加え終わった時の重合釜内の温度が150°Cになるように温度制御した。攪拌の回転数を80rpmまで徐々に上げ、空気が入らないよう注意しながら2時間攪拌し、ポリエステルアミドを溶解させた。溶解後、1時間当たり5°C降温する速度となるように適宜加熱を行いながら冷却した。溶液温度が45°Cになった時点でゲル粒子が析出した溶液を取り出した。

【0104】(実施例5) 冷却降温速度が7°C/時であること以外は、実施例4と同様にしてゲル粒子分散体を調製した。

【0105】(実施例6) 重合釜内にMNPに加える際に、MNPを加える直前の重合釜内の温度が175°Cであり、加え終わった時の重合釜内の温度が170°Cであること以外は、実施例4と同様にしてゲル粒子分散体を調製した。

50

【0106】(実施例7) 冷却降温速度が7°C／時であること以外は、実施例6と同様にしてゲル粒子分散体を調製した。

【0107】(比較例4) 重合釜内にMNPに加える際に、MNPを加える直前の重合釜内の温度を175°Cとし、加え終わった時の重合釜内の温度を170°Cとし、次いで攪拌を停止して自然放冷により冷却したこと以外は、実施例4と同様の方法でゲル粒子分散体を調製した。なお、自然放冷による降温速度は一定せず、100°Cまでは13~10°C／時であり、100°C~50°Cまでは8~6°C／時であった。

【0108】(比較例5) 重合釜内にMNPに加える際に、MNPを加える直前の重合釜内の温度を125°Cとし、加え終わった時の重合釜内の温度を120°Cとし、次いで1時間当たり12°C降温するように温度制御しながら冷却したこと以外は、実施例4と同様の方法でゲル粒子分散体を調製した。

【0109】(比較例6) 重合釜内にMNPに加える際に、MNPを加える直前の重合釜内の温度を200°Cとし、加え終わった時の重合釜内の温度を200°Cとし、次いで1時間当たり15°C降温するように温度制御しながら冷却したこと以外は、実施例4と同様の方法でゲル粒子分散体を調製した。

【0110】(比較例7) 重合釜内にMNPに加える際に、MNPを加える直前の重合釜内の温度を135°Cとし、加え終わった時の重合釜内の温度を130°Cとし、次いで1時間当たり1°C降温するように温度制御しながら冷却したこと以外は、実施例4と同様の方法でゲル粒子分散体を調製した。

【0111】(比較例8) 重合釜内にMNPに加える際に、MNPを加える直前の重合釜内の温度を175°Cとし、加え終わった時の重合釜内の温度を170°Cとし、次いで1時間当たり15°C降温するように温度制御しながら冷却したこと以外は、実施例4と同様の方法でゲル粒子分散体を調製した。

【0112】(比較例9) 重合釜内にMNPに加える際に、MNPを加える直前の重合釜内の温度を175°Cとし、加え終わった時の重合釜内の温度を170°Cとし、次いで1時間当たり1°C降温するように温度制御しながら冷却したこと以外は、実施例4と同様の方法でゲル粒子分散体を調製した。実施例4~7、及び比較例4~9より調製されたゲル粒子分散体を塗工して電極を作成した。

【0113】(1) 電極の作成

石油ピッチに、酸素を含む官能基を酸素架橋により10*

*~20重量%導入した後、不活性ガス気流中にて100°Cで焼成することにより炭化物を得た。得られた炭化物に対してX線構造解析を行った所、面間隔は3.76オングストロームであった。炭化物を粉碎して平均粒径10μmの炭素粉末とした。得られた炭素粉末100重量部、及び、結着剤5重量部を遊星攪拌機により混合、分散させて、スラリー状の負電極用塗工溶液を得た。この負電極用塗工溶液を、1cm×5cm×15μm厚の銅箔に塗布した後、オーブンで乾燥して溶剤を蒸発させ負電極を作製した。

【0114】別途、炭素リチウム0.5モルと炭素コバルト1モルとを混合し、900°Cの空気中で5時間焼成することによって、LiCoO₂を得た。得られたLiCoO₂95重量部及び導電剤としてグラファイト5重量部を、結着剤5重量部に遊星攪拌機により分散させ、スラリー状の正電極用塗工溶液を得た。この正電極用塗工溶液を、1cm×5cm×15μm厚のアルミ箔に塗布した後、120°Cのオーブンで30分間乾燥して溶剤を蒸発させ正電極を作製した。以上、実施例4~7、及び比較例4~9より調製されたゲル粒子分散体とこれを塗工することにより作成された電極とを評価した。

【0115】(2) 微小ゲルの評価

(イ) 厚さ10mm、縦150mm、横150mmのガラス板にゲル粒子分散体をアクリケーターで厚さ100μm、幅50mm、長さ100mmの大きさで塗工した。その後、120°Cで30分間乾燥した。

(ロ) ゲルの大きさを測定するゲージ(大祐機紋社製、測定範囲 最大100μm 最小0.25μm)により評価した。なお、3次架橋した粒子を評価対象から除くため、測定可能な微粒子状のゲルだけを集めてガラス容器に入れ、MNP溶液に溶解可能であることを確認した。

【0116】(3) 保存安定性の評価

1リットルのふた付きガラス瓶に結着剤を入れ、-10°C、23°C、60°Cのそれぞれの恒温槽に入れ3カ月間放置し微小ゲルの評価方法に基づき評価した。

【0117】(4) 塗工性の評価

目視により塗膜の表面にひび割れ、亀裂等がないか確認した。また、光沢の有無を目視により評価した。実施例4~7より調製されたゲル粒子分散体とこれを塗工することにより作成された電極の評価結果を表4にまとめた。

【0118】

【表4】

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
溶解温度 (℃)	150	150	170	170
冷却速度 (℃/時)	5	7	5	7
攪拌の有無	あり	あり	あり	あり
溶解時間 (時間)	2	2	2	2
ゲル粒子の粒径 (μm)	5	10	2.5 以下	2.5
塗工性	良好	良好	良好	良好
保存安定性	良好	良好	良好	良好

【0119】比較例4～9より調製されたゲル粒子分散体とこれを塗工することにより作成された電極の評価結果を表5にまとめた。

* 【0120】

【表5】

*

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
溶解温度 (℃)	170	120	200	130	170	170
冷却速度 (℃/時)	自然冷卻	12	15	1	1.5	1
攪拌の有無	なし	あり	あり	あり	あり	あり
溶解時間 (時間)	2	2	2	2	2	2
ゲル粒子の粒径 (μm)	—	—	30～50	15～30	100 以上	2.5 以下
未溶解物の有無	多數あり	あり	粗大ゲルが発生	あり	あり	なし
塗工性 (塗膜の亀裂)	不良	不良	不良	やや不良	やや不良	やや不良
塗膜の外観	光沢の有無	あり	あり	あり	なし	なし
	粒状物の有無	なし	なし	なし	あり	あり
保存安定性	不良	不良	不良	不良	不良	やや不良
保存安定性不良の原因 (注) いずれの場合も-10°Cで保存中に不良が確認に発生した	粗大ゲルとゼリー状物と皮膜状物が発生した	分散体全体がゲル化して固まつた	粗大ゲルとゼリー状物が発生した	粗大ゲルとゼリー状物が発生した	分散体全体がゲル化して固まつた	粗大ゲルとゼリー状物が少し発生した

【0121】

【発明の効果】請求項1に記載の発明である非水電解質二次電池用接着剤の製造方法は、電解液に対する耐溶剤性に優れ、弾性率が低く、柔軟性に優れた接着剤を製造できる。請求項2に記載の発明である非水電解質二次電池用接着剤の製造方法は、保存中に溶液表面に皮膜の発生せず、溶液に目視観察できる程度の微粒子状のゲルが発生せず、溶液の粘度が著しく経時変化しない保存安定性に優れた非水電解質二次電池用接着剤を製造できる。請求項3に記載の発明である非水電解質用接着剤は、保存中に溶液表面に皮膜の発生せず、溶液に目視観察できる程度の微粒子状のゲルが発生せず、溶液の粘度が著しく経時変化しないので保存安定性に優れている。請求項4に記載の発明である非水電解質二次電池の製造方法

※は、ポリアミド系エラストマーゲル粒子からなる接着剤を均一に塗工することができる。請求項5に記載の発明である非水電解質二次電池は、上述の構成により、充放電サイクル特性、放電容量及び充放電特性に優れ、かつ導電性基材への接着性にも優れているので、長期間の繰り返し使用が可能であり、数百回の充放電サイクルにおいても高い容量を維持する。従って、携帯ビデオカメラ、携帯型パソコン、携帯電話、トランシーバ、カメラ、ヘッドホンステレオ、携帯型テレビ等に好適に使用することができる。また、電解液に対する耐溶剤性に優れ、弾性率が低く、柔軟性に優れているので接着剤を塗工された電極は、可とう性があり形状を自由に設定することができる。